



PCT/EP 03/50230

20. 06. 2003

#2

**SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA**

REC'D 06 AUG 2003	
WIPO	PCT

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, 10. APR. 2003

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

H. Jenni
Heinz Jenni

Best Available Copy

Patentgesuch Nr. 2002 1125/02

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:

Verfahren und Hilfsmittel für die Behandlung faseriger Materialien.

Patentbewerber:
TFL Ledertechnik GmbH
Im Schwarzenbach 2
79576 Weil am Rhein
DE-Deutschland

Vertreter:
Solvias AG
Patente, WKL-402.4.26
Klybeckstrasse 191
4002 Basel

Anmeldedatum: 28.06.2002

Voraussichtliche Klassen: D06M

Verfahren und Hilfsmittel für die Behandlung faseriger Materialien

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von faserigen Materialien wie zum Beispiel Textilien, Leder oder Felle mit anionischen Hilfsstoffen unter Zusatz von unmodifizierten organischen Polyaminen, gegebenenfalls in Mischung mit funktionellen Alkylsilanen oder Umsetzungsprodukten aus organischen Polyaminen und funktionellen Alkylsilanen; sowie Mischungen oder Umsetzungsprodukte von funktionellen Alkylsilanen und organischen Polyaminen.

Bei der Ausrüstung von faserigen Materialien werden oft anionische Hilfsstoffe wie zum Beispiel Farbstoffe, Fettungsmittel, Hydrophobiermittel oder Nachgerbmittel zur Erzielung gebrauchsfertiger Eigenschaften verwendet. Um eine ausreichende Fixierung dieser anionischen Hilfsstoffe an die Substrate zu erreichen, wird oftmals eine Nachbehandlung mit kationischen Mitteln wie Ammoniumverbindungen durchgeführt. Die Wirksamkeit dieser Mittel ist jedoch oftmals auf der Oberfläche der Substrate besonders ausgeprägt, was häufig zu einer unerwünschten Veränderung der Oberflächeneigenschaften führt, zum Beispiel einer Verhärtung, einer ungleichmässigen Färbung mit anionischen Farbstoffen, sowie einer Verschlechterung der Reibechtheit.

In der CH-A-670012 werden Amino-Alkylenoxidaddukte als Hilfsmittel für das Färben von Leder vorgeschlagen, um die Farbechtheit zu verbessern. Die Addukte werden bedingt durch die Umsetzung mit Alkylenoxiden als unwirtschaftlich angesehen. Die Addukte enthalten relativ wenig Amingruppen und Ledersubstrate können daher mit den Addukten vorbehandelt werden, ohne die gewünschte Penetration anionischer Farbstoffe wesentlich zu behindern (positive Ladung des Ledersubstrats).

In der EP-A-0 432 686 werden Kondensationsprodukte aus Polyalkylenpolyaminen, alkylierten oder alkenylierten Hydroxyaromaten und Formaldehyd als Hilfsmittel zur Verbesserung der Penetration von anionischen Farbstoffen in das Leder beschrieben. Das Leder wird auch hier vor der Färbung mit einem Mittel behandelt, das relativ wenig Amingruppen enthält und mit dem sowohl die Färbung der Oberfläche als auch des inneren Bereiches des Ledersubstrats erreicht werden soll.

In der EP-A-0 057 398 werden Polyether von Aminodialkanolen als Hilfsmittel zur Nachbehandlung von filzfrei ausgerüsteten Fasermaterialien, besonders Wolle, beschrieben.

Es ist auch schon vorgeschlagen worden, funktionalisierte kationische Hilfsmittel einzusetzen, die auf den Fasern des Substrats binden oder abgeschieden werden, um diese Nachteile zu vermeiden. In der US-A-3,653,952 und WO 00/77292 wird die Verwendung von Aminoalkylsilanen als Färbereihilfsmittel für faserige Materialien einschliesslich Leder beschrieben. In der US-A-3,741,721 werden Aminoalkylsilane nach der Färbung von faserigen Substraten zur Fixierung des anionischen Farbstoffs eingesetzt. Mit den Aminoalkylsilanen werden zwar Verbesserungen erzielt, wobei aber auch Nachteile in Kauf genommen werden müssen. Die Fixierung der Farbstoffe ist verbessert, aber hinsichtlich der Farbbeständigkeit noch nicht ausreichend. Ferner ist es schwierig, ohne Nachfärbungen eine gleichmässige Färbung zu erzielen. Es wird auch eine unerwünschte Verhärtung der Lederoberfläche beobachtet. Die Aminoalkylsilane müssen in relativ hohen Mengen eingesetzt werden, was aufgrund der teuren Chemikalie einer industriellen Anwendung entgegensteht.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass man eine wesentlich wirtschaftlichere Anwendung erreicht, wenn man direkt unkondensierte organische Polyamine mit wenigstens drei Aminogruppen im Molekül, oder Mischungen beziehungsweise Reaktionsprodukte solcher Polyamine mit funktionellen Alkylsilanen einsetzt. Ferner erzielt man mit diesen genannten Mitteln sogar eine über die Fläche gleichmässige Färbung, vermeidet eine Verhärtung der Oberfläche, beobachtet zudem bei Leder eine füllende und nachgerbende Wirkung und erhält in einigen Fällen sogar eine stärkere Fixierung des anionischen Farbstoffes.

Ein erster Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Behandlung von faserigen Materialien wie zum Beispiel Textilien, Leder oder Felle mit anionischen Reagenzien in einer wässrigen Flotte, bei dem man

- a) entweder ein anionisches Reagenz zusammen mit wenigstens einem unkondensierten organischen Polyamin mit wenigstens drei Aminogruppen im Molekül, oder Mischungen beziehungsweise Reaktionsprodukte (1) solcher Polyamine mit (2) wenigstens einem Alkylsilan mit an das Si-Atom gebundenen organischen Oxyresten und einer an der Alkylgruppe gebundenen funktionellen Gruppe, so dass die besagten Umsetzungsprodukte wenigstens zwei freie Aminogruppen im Molekül aufweisen, und wobei die

besagte funktionelle Gruppe mit einer Aminogruppe des Polyamins eine kovalente gebundene Brückengruppe bildet,

zur Flotte gibt und auf das faserige Material einwirken lässt,

- b) oder das faserige Material zuerst mit anionischen Reagenzien behandelt und dann in der gleichen oder einer neuen Flotte wenigstens ein unkondensiertes organisches Polyamin mit wenigstens drei Aminogruppen im Molekül, oder Mischungen beziehungsweise Reaktionsprodukte (1) solcher Polyamine mit (2) wenigstens einem Alkylsilan mit an das Si-Atom gebundenen organischen Oxyresten und einer an der Alkylgruppe gebundenen funktionellen Gruppe, so dass die besagten Umsetzungsprodukte wenigstens zwei freie Aminogruppen im Molekül aufweisen, und wobei die besagte funktionelle Gruppe mit einer Aminogruppe des Polyamins eine kovalent gebundene Brückengruppe bildet,

auf das behandelte Material einwirken lässt,

- c) oder das faserige Material zuerst mit einem unkondensierten organischen Polyamin mit wenigstens drei Aminogruppen im Molekül, oder Mischungen beziehungsweise Reaktionsprodukte (1) solcher Polyamine mit (2) wenigstens einem Alkylsilan mit an das Si-Atom gebundenen organischen Oxyresten und einer an der Alkylgruppe gebundenen funktionellen Gruppe, so dass die besagten Umsetzungsprodukte wenigstens zwei freie Aminogruppen im Molekül aufweisen, und wobei die besagte funktionelle Gruppe mit einer Aminogruppe des Polyamins eine kovalent gebundene Brückengruppe bildet, behandelt und dann die anionischen Reagenzien in der gleichen oder einer neuen Flotte auf das behandelte Material einwirken lässt.

Unkondensiert bedeutet im Rahmen der Erfindung, dass die Polyamine nicht mit Epoxiden wie zum Beispiel Alkylenoxiden oder Glycidylethern umgesetzt sind.

Anionische Reagenzien für die Ausrüstung von faserigen Materialien sind zum Beispiel Fettungsmittel, Hydrophobiermittel, organische Gerb- und Nachgerbmittel, Farbstoffe und weitere Hilfsmittel. Anionische Reagenzien enthalten wenigstens eine saure Gruppe, zum Beispiel COOH , SO_3H , SO_2H , $\text{PO}(\text{OH})_2$ oder POOH , die in versalzter Form vorliegen können, zum Beispiel als Na-, K- oder NH_4 -Salze.

Anionische Hilfsmittel werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 30, bevorzugt 0,1 bis 20 und besonders bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-% zur Flotte gegeben, bezogen auf das Falzgewicht des faserigen Materials.

Beispiele für Fettungs- und Hydrophobiermittel sind Umsetzungsprodukte von tierischen, pflanzlichen oder synthetischen Fetten, Ölen oder Wachsen, die mittels Sulfatierung, Sulfittierung, Sulfonierung, Hydrolyse oder Oxidation erhalten werden; synthetische anionische Fettungsmittel mit den oben genannten funktionellen Gruppen; Fettungs- und Hydrophobiermittel, die anionische Hilfsmittel, beispielsweise Emulgatoren oder Polymere mit den oben genannten funktionellen Gruppen beinhalten, sowie anionische funktionelle Silicone oder Fluorverbindungen (Bibliothek des Leders, Herausgeber Hans Herfeld, Band 4 "Entfetten, Fetten, Hydrophobieren bei der Lederherstellung", Martin Hollstein und EP 1 087 021 A1).

Beispiele für Gerb- und Nachgerbmittel sind anionische gesüsste oder ungesüsste Vegetabilgerbstoffe, aromatische Syntane, anionische Polymergerbstoffe, Polyphosphate, Ligningerbstoffe, anionische Harzgerbstoffe und anionische Polyurethanionomere sowie Fluorverbindungen (Bibliothek des Leders, Herausgeber Hans Herfeld, Band 3 "Gerbmittel, Gerbung, Nachgerbung", Kurt Faber).

Beispiele für weitere Hilfsmittel sind anionische Polymere oder aromatische Syntane als Neutralisations- oder Dispersionshilfsmittel, Phosphorsäureester als Flammenschutzhilfsmittel und Reißfestigkeitsverbesserer sowie amphotere Hilfsmittel (Bibliothek des Leders, Herausgeber Hans Herfeld, Band 3 "Gerbmittel, Gerbung, Nachgerbung", Kurt Faber).

Das erfindungsgemässe Verfahren ist besonders für die Färbung von faserigen Materialien mit anionischen Farbstoffen geeignet, wobei bevorzugt die Verfahrensvariante b) angewendet wird.

Bevorzugte Farbstoffe können der Formel I entsprechen,



(I).

worin

Farbstoff für das Grundgerüst eines wasserlöslichen, organischen oder metallorganischen Farbstoffs steht,

X eine direkte Bindung oder eine bivalente Brückengruppe bedeutet,

Z eine anionische Gruppe ist, und

y für eine Zahl von 1 bis 10 steht.

Bei der Brückengruppe handelt es sich bevorzugt um C_1 - C_{12} -Alkyl, das durch O, S oder NR unterbrochen sein kann, wobei R für H oder C_1 - C_4 -Alkyl steht.

In Formel I stellt X bevorzugt eine direkte Bindung dar.

In Formel I bedeutet Z bevorzugt $-OH$, $-COOH$, $-SO_3H$ und $-PO_3H$, sowie deren Alkali-, Erdalkalimetall- und Ammoniumsalze.

In Formel I steht y bevorzugt für eine Zahl von 1 bis 6, besonders bevorzugt 1 bis 4.

Geeignete Farbstoffe sind im Colour Index aufgeführt und sind dem Fachmann geläufig. Einige Beispiele sind Acid Black 210, Direct Black 168, Acid Black 172, Acid Brown 75, Acid Brown 191 und andere Säure- und Direktfarbstoffe, insbesondere aus der Gruppe der Azofarbstoffe und der mit Metallen komplexierten Azofarbstoffe.

Bei den erfindungsgemäss zu verwendenden Polyaminen kann es sich um niedermolekulare, oligomere oder polymere Verbindungen handeln, die vorzugsweise in polaren Lösungsmitteln und auch in Wasser löslich sind. Die Verbindungen können Molekulargewichte von 60 bis 1000000, bevorzugt 100 bis 500000, bevorzugter 150 bis 200000 und besonders bevorzugt 200 bis 50000 Dalton aufweisen.

Bei den Aminogruppen zur Bildung von Reaktionsprodukten (freie Aminogruppen) kann es sich um $-NH_2$, $-NH(C_1-C_6\text{-Alkyl})$ oder $-NH-$ handeln und es können zusätzlich $-N(C_1-C_6\text{-Alkyl})-$ oder $-N(C_1-C_6\text{-Alkyl})_2$ zugegen sein, wobei die Verbindungen gleiche oder verschiedene dieser Aminogruppen enthalten können. Das C_1 - C_6 -Alkyl kann linear oder verzweigt sein. Bevorzugt ist C_1 - C_4 -Alkyl. Beispiele für Alkyl sind Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl, n-Butyl, Pentyl und Hexyl. Insbesondere bevorzugt handelt es sich bei den freien Aminogruppen um gleiche oder verschiedene Gruppen, die ausgewählt sind aus $-NHCH_3$, $-NHC_2H_5$, und besonders $-NH_2$ und $-NH-$. Bei zusätzlich vorhanden Aminogruppen handelt es sich bevorzugt um $-N(CH_3)_2$, $-N(CH_3)-$, $-N(C_2H_5)_2$ oder $-N(C_2H_5)-$.

Je nach pH-Wert einer Flotte können die Aminogruppen der zu verwendenden Polyamine in Form von Salzen anorganischer oder organischer Säuren vorliegen, zum Beispiel Formiaten, Acetaten, Halogeniden (Chloriden), Sulfaten, Phosphaten, Sulfonaten oder Phosphonaten.

Bei den niedermolekularen Polyaminen kann es sich um gesättigte oder ungesättigte, offenkettige, mono- oder polycyclische Verbindungen handeln, die vorzugsweise 6 bis 30, besonders bevorzugt 6 bis 20 C-Atome enthalten, und die unsubstituiert oder substituiert sind mit gegenüber Behandelungsflotten inerten Resten. Die Kohlenstoffkette kann durch Heteroatome bevorzugt aus der Gruppe -O-, -S-, =N- und -NR'- unterbrochen sein, worin R' für H, C₁-C₆-Alkyl, bevorzugt C₁-C₄-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl wie zum Beispiel Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cyclooctyl, C₆-C₁₀-Aryl wie zum Beispiel Phenyl oder Naphthyl, oder C₇-C₁₂-Aralkyl wie zum Beispiel Phenylmethyl oder Phenylethyl, steht. Die niedermolekularen Polyamine enthalten bevorzugt 3 bis 8, bevorzugter 3 bis 6, und besonders bevorzugt 3 oder 4 Aminogruppen, die auch als Gruppe -NR'- in einem heterocyclischen Ring vorliegen können.

Beispiele für niedermolekulare Polyamine sind Propantriamin, Butantriamin, Hexantriamin, Octantetramin, Polyalkylenpolyamine wie Diethylentriamin, Triethylentetramin, Cyclohexantriamin, Cyclooctantri- oder tetramin, Diaminopyrrolidin, Diaminopiperazin, Triaminobenzol, Tri- oder Tetraaminobiphenyl, Tri- oder Tetraaminobiphenylether, Tri- oder Tetraaminobiphenylthioether, Tri- oder Tetraaminobiphenylamin, Tri- oder Tetraaminonaphthalin, Tri- oder Tetraaminoazobenzol, Isophorontriamin und Diaminoindol.

Bei den Polyaminen mit wenigstens 3 Aminogruppen kann es sich um Oligomere oder Polymere handeln, bei denen die Aminogruppen entweder direkt oder über eine Brückengruppe an das Polymerrückgrat gebunden sind. Solche Polymere sind bekannt und teilweise kommerziell erhältlich. Die Polymere und Oligomere sind im wesentlichen Polymerisate oder Polykondensate. Bei den Oligomeren und Polymeren kann es sich auch um solche handeln, die Aminogruppen im Polymerrückgrat enthalten. Unter Oligomeren werden im Rahmen der Erfindung Polyamine mit 3 bis 100, bevorzugt 3 bis 50 und besonders bevorzugt 3 bis 30 gleichen oder verschiedenen Monomereinheiten verstanden. Die Polymeren können mehr als 100 und bis zu etwa 28000, bevorzugt bis zu 14000, und besonders bevorzugt bis zu 6000 gleiche oder verschiedene Monomereinheiten enthalten. Es kann sich um Homo- oder Cooligomere beziehungsweise -polymere handeln.

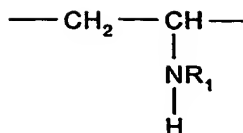
Oligomere und polymere Polyamine sind bekannt oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die Oligomere und Polymere können sich von Amingruppen enthaltenden Monomeren wie zum Beispiel Vinylamin, Allylamin, 4-Aminostyrol, Amino-C₂-C₆-alkylestern oder Amino-C₂-C₆-alkylamiden von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Amino-C₂-C₆-alkylethern von Vinylalkohol, und Di- oder Triaminocarbonsäuren wie Lysin ableiten. Oligomere oder Polymere auf der Basis solcher Monomere sind bekannt oder in an sich bekannter Weise direkt durch Polymerisation oder nachträgliche Modifikation von Oligomeren oder Polymeren wie zum Beispiel Veresterung, Umesterung, Amidierung oder Umamidierung von polymeren ungesättigten Polycarbonsäuren oder ihren Estern und Amiden mit Aminoalkylalkoholen oder Alkyldiaminen herstellbar. Ether von Vinylalkohol sind durch Umsetzung von Polyvinylalkohol mit Aminoalkylhalogenen oder Aminoalkylepoxiden zugänglich. Polyvinylamine sind durch Polymerisation von zum Beispiel Essigsäurevinylamid und anschliessende Hydrolyse erhältlich. Bei den ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren handelt es sich bevorzugt um Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure. Zur Herstellung von Oligomeren kann die Polymerisation abgebrochen werden, oder es können Kettenabbruchmittel eingesetzt werden.

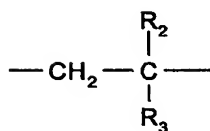
Für die Oligomere und Polymere geeignete Comonomere sind zum Beispiel C₂-C₁₈-Alkene, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Tetrafluorethylen, Styrol, Vinylpyrrolidon, Maleinsäure sowie Ester und Amide davon, Acrylsäure und Methacrylsäure sowie Ester und Amide davon, Vinylester und -ether, und Vinylamide von Carbonsäuren.

Die Oligomere und Polymere können auch Strukturelemente von Comonomeren mit anderen funktionellen Gruppen enthalten, die mit funktionellen Gruppen der Alkylsilane zu reagieren vermögen. Beispiele für solche funktionellen Gruppen sind zuvor genannt worden. Zusätzlich kommt die Thiol- und insbesondere die Hydroxylgruppe in Betracht. Geeignete Comonomere sind zum Beispiel Vinylalkohol, β -Hydroxyethylvinylether, β -Hydroxyethylacrylat, β -Hydroxyethylmethacrylat, β -Hydroxyethylacrylamid oder β -Hydroxyethylmethacrylamid. Es hängt von der Reaktivität der funktionellen Gruppen zu anderen funktionellen Gruppen ab, ob und in welchem Ausmass sie nur mit Amingruppen, nur mit anderen funktionellen Gruppen oder mit beiden Arten der funktionellen Gruppen reagieren. Für die Wirkung der erfindungsgemässen Amingruppen enthaltenden Verbindungen ist dies nicht wesentlich, da es hauptsächlich auf die kovalente Bindung der Alkylsilane ankommt.

Bevorzugte erfindungsgemäss zu verwendende Polyamine sind Oligomere und Polymere mit wenigstens einem wiederkehrenden Strukturelement der Formel II und gegebenenfalls wenigstens einem wiederkehrenden Strukturelementen der Formel III,



(II),



(III),

worin

R₁ für H oder C₁-C₄-Alkyl steht,

R₂ für H oder Methyl steht,

R₃ H, C₁-C₁₇-Alkyl, Phenyl, Methylphenyl, Pyrrolidiny, Cl, -O-C₁-C₄-Alkyl, -O-(CO)-C₁-C₄-Alkyl, -C(O)-OR₄ oder -C(O)-NR₅R₆ bedeutet,

R₄ für H oder C₁-C₁₈-Alkyl steht, und

R₅ und R₆ unabhängig voneinander H oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

R₁ steht bevorzugt für H oder Methyl. R₃ und R₄ können als Alkyl linear oder verzweigt sein.

Die Menge an Strukturelementen der Formel II kann zum Beispiel 0,1 bis 100 Mol-%, bevorzugt 2 bis 50 Mol-%, bevorzugter 3 bis 30 Mol-%, und besonders bevorzugt 5 bis 20 Mol-% betragen, bezogen auf 1 Mol eines Oligomers oder Polymers. Die Menge an Strukturelementen der Formel III kann zum Beispiel 0 bis 99,9 Mol-%, bevorzugt 50 bis 98 Mol-%, bevorzugter 70 bis 97 Mol-%, und besonders bevorzugt 80 bis 95 Mol-% betragen, bezogen auf 1 Mol eines Oligomers oder Polymers. Mit dem Gehalt an Strukturelementen der Formel III können die Eigenschaften der Oligomeren und Polymeren und deren anwendungstechnische Eigenschaften beeinflusst werden.

Oligomere und Polymere können auch je nach Herstellverfahren unterschiedliche Anteile an Verzweigungen aufweisen, die sich jedoch nicht störend bemerkbar machen.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren werden bevorzugt Oligomere eingesetzt, die 3 bis 30, bevorzugt 3 bis 20, bevorzugter 3 bis 15, und besonders bevorzugt 3 bis 10 Struktur-

elemente der Formel II und gegebenenfalls Strukturelemente der Formel III enthalten können. Bei den bevorzugten Oligomeren kann es sich um statistische Gemische von Molekülen unterschiedlicher Kettenlänge handeln. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten diese Oligomere Strukturelemente der Formel II und Strukturelemente der Formel III, wobei der Gehalt an wiederkehrenden Strukturelementen der Formel II 1 bis 100 Mol-%, bevorzugt 5 bis 80 Mol-%, und besonders bevorzugt 5 bis 50 Mol-%, und der Gehalt an wiederkehrenden Strukturelementen der Formel III entsprechend 99 bis 0 Mol-%, bevorzugt 95 bis 20 Mol-% und besonders bevorzugt 95 bis 5 Mol-% betragen kann, bezogen auf 1 Mol des Oligomers beziehungsweise Gemisches von Oligomeren ohne Einbezug der Endgruppen.

Bei den erfindungsgemäss zu verwendenden Oligomeren und Polymeren mit Aminogruppen im Oligomer- oder Polymerrückrat kann es sich um Additionsprodukte von aliphatischen cyclischen Aminen mit 2 bis 4, bevorzugt 2 oder 3 C-Atomen im Ring, an organische Amine handeln, die wenigstens zwei Aminogruppen $\text{-NH(C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl)}$ oder bevorzugt -NH_2 enthalten. Bei den cyclischen Aminen kann es sich um Pyrrolidin, Azetidin oder Aziridin handeln, deren C-Atome mit $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ substituiert sein können. Besonders bevorzugt ist Aziridin und Methylaziridin. Als organische Amine sind solche geeignet, die einen organischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30, vorzugsweise 2 bis 20, und besonders bevorzugt 2 bis 12 C-Atomen, enthalten, der durch Heteroatome aus der Gruppe -O-, -S- oder $\text{-NR}'$ unterbrochen sein kann, und an den wenigstens eine, bevorzugt 1 bis 6, besonders bevorzugt 1 bis 4, und insbesondere zwei oder drei Aminogruppen $\text{-NH(C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl)}$ oder -NH_2 gebunden sind, wobei die Gruppe -NH_2 bevorzugt ist. R' steht für H oder $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$, zum Beispiel Methyl.

Bei dem organischen Kohlenwasserstoffrest kann es sich um aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder heteroaromatische Reste handeln, zum Beispiel $\text{C}_1\text{-C}_{22}\text{-Alkyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{22}\text{-Alkenyl}$, $\text{C}_2\text{-C}_{22}\text{-Alkylen}$, $\text{C}_4\text{-C}_{22}\text{-Alkenylen}$, $\text{C}_3\text{-C}_{12}\text{-Cycloalkyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_{12}\text{-Heterocycloalkyl}$ mit Heteroatomen ausgewählt aus der Gruppe -O-, -S- oder $\text{-NR}'$ mit R' gleich H oder $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkylen-C}_3\text{-C}_{12}\text{-Cycloalkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkylen-C}_3\text{-C}_{12}\text{-Cycloalkyl-C}_1\text{-C}_4\text{-Alkylen}$, $\text{C}_8\text{-C}_{12}\text{-Aryl}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkylen-C}_6\text{-C}_{12}\text{-Aryl}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkylen-C}_6\text{-C}_{12}\text{-Aryl-C}_1\text{-C}_4\text{-Alkylen}$, $\text{C}_5\text{-C}_{11}\text{-Heteroaryl}$ mit Heteroatomen ausgewählt aus der Gruppe -O-, -S- oder $\text{-NR}'$ mit R' gleich H oder $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkylen-C}_5\text{-C}_{11}\text{-Heteroaryl}$ und $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkylen-C}_5\text{-C}_{11}\text{-Heteroaryl-C}_1\text{-C}_4\text{-Alkylen}$, sowie entsprechende trivalente bis hexavalente Kohlenwasserstoffreste.

Der organische Kohlenwasserstoffrest kann unsubstituiert oder substituiert sein, zum Beispiel mit Halogen (F, Cl oder Br), C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy.

Organische Amine sind dem Fachmann in grosser Vielzahl bekannt. Als Beispiele seien genannt: C₁-C₂₂-Alkylamine (Methylamin, Ethylamin, Octylamin, Dodecylamin, Octadecylamin, Eicosylamin, C₂-C₂₂-Alkenylamine (Fettamine wie Oleylamin), C₂-C₂₂-Alkylendiamine (Ethylendiamin, 1,2-oder 1,3-Propylendiamin, Butylendiamin, Hexylendiamin, Octylendiamin, Decylendiamin, Dodecylendiamin, Octadecylendiamin, Cyclopentylamin, Cyclohexylamin, Methylcyclohexylamin, N-Methylaminopyrrolidin, Aminomethyl- oder Aminoethylcyclohexan, Di(aminomethyl)- oder Di(aminoethyl)cyclohexan, Aminopiperidin, Cyclohexylendiamin, Anilin, Nonylanilin, Diaminobenzol, 4,4'-Diaminobiphenyl, Triaminobenzol und Isophorontriamin.

Die Herstellung der Additionsprodukte ist allgemein bekannt. Je nach Reaktionsbedingungen und Mengenverhältnis von organischem zu cyclischem Amin sowie Anzahl an Amingruppen im organischen Amin können lineare und verzweigte Produkte bis hin zu Dendrimeren entstehen. Das Molekulargewicht kann über die Zugabe von Kettenabbruchmitteln, zum Beispiel Monoaminen, Alkanolen und Thiolen, gesteuert werden. Zur Beschleunigung der Reaktion können Reaktionsstarter zugegeben werden, die eine Ringöffnung der cyclischen Amine bewirken, zum Beispiel stark nukleophile Substanzen wie Alkalimetallalkoholate oder Alkalimetallamide. Bei der Additionsreaktion werden statistische Oligomere und Polymere gebildet.

Bevorzugt sind Additionsprodukte aus organischen Mono- bis Tetraminen, insbesondere organischen Diaminen, und Aziridin. Letztere enthalten bevorzugt wiederkehrende Strukturelemente der Formel IV und gegebenenfalls wiederkehrende Strukturelemente der Formel V,



wobei an den Enden der Ketten Endgruppen R₈ gebunden sind, worin R₇ C₂-C₁₂-Alkylen, C₅-C₈-Cycloalkylen, C₆-C₁₀-Arylen bedeutet, R₈ Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkoxy oder C₁-C₁₈-Alkylamino darstellt, und die R₁₆ unabhängig voneinander für H oder C₁-C₄-Alkyl stehen.

R_7 bedeutet als Alkylen bevorzugt C_2 - C_8 -Alkylen und besonders bevorzugt C_3 - C_4 -Alkylen. Einige Beispiele für Alkylen sind Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen, 1,2-, 1,3- oder 1,4 Butylen, Pentylen, Octylen, Decylen und Dodecylen. Einige Beispiele für R_7 als Cycloalkylen sind Cyclopentylen, Cyclohexylen und Cyclooctylen. Einige Beispiele für R_7 als Arylen sind Phenylen und Naphthylen.

R_8 bedeutet bevorzugt Wasserstoff.

Bei den Additionsprodukten mit wiederkehrenden Strukturelementen der Formeln IV und V handelt es sich insbesondere um Polyethylenamine.

Bei den Polymeren kann es sich um statistische Gemische von Molekülen unterschiedlicher Kettenlänge handeln. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten diese Polymere Strukturelemente der Formel IV und Strukturelemente der Formel V, wobei der Gehalt an wiederkehrenden Strukturelementen der Formel IV 50 bis 99 Mol-%, bevorzugt 70 bis 97 Mol-%, und besonders bevorzugt 75 bis 90 Mol-%, und der Gehalt an wiederkehrenden Strukturelementen der Formel V entsprechend 50 bis 1 Mol-%, bevorzugt 30 bis 3 Mol-% und besonders bevorzugt 25 bis 10 Mol-% betragen kann, bezogen auf 1 Mol des Polymers.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren werden bevorzugt oligomere Additionsprodukte eingesetzt, die zum Beispiel 3 bis 100, bevorzugt 3 bis 60, bevorzugter 3 bis 30, und besonders bevorzugt 3 bis 15 Strukturelemente der Formel IV und gegebenenfalls Strukturelemente der Formeln V enthalten können. Bei den bevorzugten Oligomeren kann es sich um statistische Gemische von Molekülen unterschiedlicher Kettenlänge handeln. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten diese Oligomere Strukturelemente der Formel IV und Strukturelemente der Formel V, wobei der Gehalt an wiederkehrenden Strukturelementen der Formel IV 50 bis 100 Mol-%, bevorzugt 70 bis 100 Mol-%, und besonders bevorzugt 75 bis 90 Mol-%, und der Gehalt an wiederkehrenden Strukturelementen der Formel V entsprechend 50 bis 0 Mol-%, bevorzugt 30 bis 0 Mol-% und besonders bevorzugt 25 bis 10 Mol-% betragen kann, bezogen auf 1 Mol des Oligomers beziehungsweise Gemisches von Oligomeren unter Einbezug der Endgruppen.

Es wurde ferner gefunden, dass die Wirkung der unmodifizierte Polyamine weiter verbessert werden kann, wenn man zusätzlich ein Alkylsilan mit an das Si-Atom gebundenen organischen Oxyresten und einer an der Alkylgruppe gebundenen funktionellen Gruppe mit-

verwendet, entweder in Abmischung mit dem Polyamin oder als Reaktionsprodukt mit dem Polyamin. Aminogruppen des Polyamins und die funktionelle Gruppe bilden eine kovalent gebundene Brückengruppe. Bei den eine kovalent gebundene Brückengruppe bildenden Aminogruppen kann es sich um eine primäre oder sekundäre Aminogruppe handeln, wie zum Beispiel um -NH_2 , -NH- oder $\text{-NH(C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl)}$, bevorzugt -NH_2 , -NH- oder $\text{-NH(C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl)}$. Beispiele für Alkyl sind zuvor angegeben worden. Besonders bevorzugt sind -NH_2 , -NH- , $\text{-NH(CH}_3\text{)}$ und $\text{-NH(C}_2\text{H}_5\text{)}$. Um die erfindungsgemässe Verbesserung zu erzielen, genügt ein Unterschuss an funktionellen Silanen, bezogen auf die vorhandenen Aminogruppen, was zu einer besonders wirtschaftlichen Anwendung führt.

Bei der funktionellen Gruppe kann es sich um solche ausgewählt aus der Gruppe Halogen (Cl, Br, I), Epoxid, Cyanat, Isocyanat, -C(O)Cl , -C(O)Br , -C(O)OR_9 , $\text{-S(O)}_2\text{OR}_9$, $\text{-P(O)(OR}_9\text{)}_2$, -P(O)OR_9 oder $\text{-C(O)NR}_{10}\text{R}_{11}$ handeln, worin R_9 , R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander H oder $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ bedeuten. Bevorzugtere funktionelle Gruppen sind ausgewählt aus der Gruppe Epoxid, Isocyanat, Cyanat, -C(O)Cl , -C(O)Br , und -C(O)OR_9 , worin R_9 H, Methyl oder Ethyl bedeutet. Ganz besonders bevorzugt ist die Epoxidgruppe und auch die Gruppe -NCO . Wenn in den Polyaminen Comonomereinheiten mit zum Beispiel Cl, -NCO , $\text{-CO}_2\text{H}$, $\text{-CO}_2\text{Cl}$, $\text{-CO}_2\text{CH}_3$, $\text{-CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ oder Epoxidgruppen vorhanden sind, kann es sich bei der funktionellen Gruppe auch um -NH_2 oder -OH handeln.

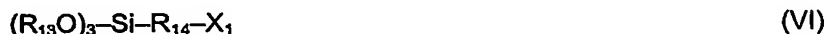
Die aus Aminogruppe und funktioneller Gruppe gebildete kovalent gebundene Brückengruppe kann der Formel $\text{-NR}_{12}\text{-A-}$ entsprechen, worin R_{12} für H oder $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ steht und A eine Bindung, $\text{CH}_2\text{CH(OH)CH}_2$, C(O)-O , $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2$, C(O)-NH , C(O) , P(O) , $\text{P(O)(OR}_1\text{)}$, oder S(O)_2 darstellt.

Bei den am Si-Atom gebundenen organischen Oxyresten kann es sich um $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkoxy}$, bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkoxy}$, besonders bevorzugt $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$, um $\text{C}_5\text{-C}_8\text{-Cycloalkoxy}$ und bevorzugt Cyclopentyloxy oder Cyclohexyloxy, oder um $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Aryloxy}$ und bevorzugt Phenoxy handeln. Beispiele für Alkoxy sind Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-Butoxy, Pentoxy, Hexoxy, Heptoxy, Octoxy, Nonoxy, Decoxy, Undecoxy und Dodecoxy. Bevorzugte Oxyreste sind Butoxy, Propoxy, Ethoxy und besonders Methoxy.

Bei der Alkylgruppe des Silans kann es sich um $\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{-Alkylen}$ handeln, das linear oder verzweigt sein kann. Das Alkylen enthält bevorzugt 3 bis 8, bevorzugter 3 bis 6 und besonders

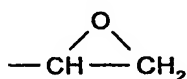
bevorzugt 3 bis 4 C-Atome. Einige Beispiele sind Ethylen, n- Propylen, i-Propylen, n-Butylen und i-Butylen. Besonders bevorzugt ist die Alkylengruppe 1,3-Propylen.

Die funktionellen Silane entsprechen bevorzugt der Formel VI,



worin

R_{13} C_1 - C_4 -Alkyl und besonders Methyl darstellt, R_{14} $-(CH_2)_3-O-CH_2-$ und X_1 eine Epoxidgruppe der Formel



bedeuten, oder R_{14} C_2 - C_6 -Alkylen und bevorzugt 1,3-Propylen, und X_1 -NCO oder $-C(O)OR_{15}$ darstellen, worin R_{15} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl ist.

Funktionelle Silane sind bekannt und teilweise kommerziell erhältlich. Einige Beispiele sind 1-Trimethoxysilyl-2-carboxyethan, 1-Trimethoxysilyl-3-carboxypropan, 1-Trimethoxysilyl-2-chlor- oder -bromethan, 1-Trimethoxysilyl-3-chlor- oder -brompropan, 1-Trimethoxysilyl-3-carboxamidopropan, 1-Trimethoxysilyl-3-carbomethoxypropan, 1-Trimethoxysilyl-3-isocyanatopropan, 1-Trimethoxysilyl-3-cyanatopropan, 1-Trimethoxysilyl-3-chlorocarboxypropan, und 1-Trimethoxysilyl-3-glycidyloxypropan, das wegen der Reaktivität der Epoxidgruppe gegenüber Aminogruppen besonders bevorzugt ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung, enthaltend (a) wenigstens ein niedermolekulares, oligomeres oder polymeres Polyamin mit wenigstens 3 Aminogruppen, und (b) wenigstens ein Alkylsilan mit an das Si-Atom gebundenen organischen Oxyresten und einer an der Alkylgruppe gebundenen funktionellen Gruppe, wobei die besagte funktionelle Gruppe mit einer Aminogruppe des Polyamins eine kovalent gebundene Brückengruppe zu bilden vermag.

Für die Polyamine und funktionellen Alkylsilane gelten die voranstehenden Ausführungsformen und Bevorzugungen.

Die Menge an funktionellen Alkylsilanen in der Zusammensetzung beträgt bevorzugt 1 bis 60 Gew.-%, bevorzugter 2 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Polyamin und funktionellem Alkylsilan.

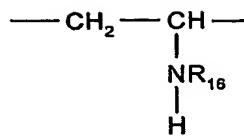
Ein anderer Gegenstand der Erfindung ist ein Reaktionsprodukt, erhältlich durch Umsetzung (1) wenigstens eines organischen Polyamins, das wenigstens drei Aminogruppen im Molekül aufweist, mit (2) wenigstens einem Alkylsilan mit an das Si-Atom gebundenen organischen Oxyresten und einer an der Alkylgruppe gebundenen funktionellen Gruppe, so dass die besagten Umsetzungsprodukte im Durchschnitt wenigstens zwei freie Aminogruppen im Molekül aufweisen, und wobei die besagte funktionelle Gruppe mit einer Aminogruppe des Polyamins eine kovalent gebundene Brückengruppe bildet, mit Ausnahme von 4,7,10-Triazadecyl-1-trimethoxysilan.

Für die Polyamine und funktionellen Alkylsilane gelten die voranstehenden Ausführungsformen und Bevorzugungen.

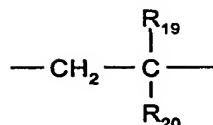
Die Menge an funktionellen Alkylsilanen im Reaktionsprodukt kann 1 bis 60 Gew.-%, bevorzugter 2 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 3 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Polyamin und funktionellem Alkylsilan, betragen. Die funktionellen Alkylsilane können an endständigen oder an Oligo- oder Polymerketten gebundene Aminogruppen gebunden sein. Die erfindungsgemässen Reaktionsprodukte umfassen auch solche, worin nicht alle Polyamine umgesetzt sind, also Mischungen der Reaktionsprodukte mit organischen Polyaminen, die wenigstens drei Aminogruppen im Molekül aufweisen. Die Menge an Polyaminen in der Mischung hängt im wesentlichen von der eingesetzten Menge an funktionellem Alkylsilan ab.

Bevorzugte erfindungsgemässe Reaktionsprodukte sind Oligomere und Polymere mit Strukturelementen der Formel VII und gegebenenfalls Strukturelementen der Formeln VIII und IX,





(VIII),



(IX),

worin

R₁₆ für H oder C₁-C₄-Alkyl steht,

R₁₇ C₂-C₆-Alkylen bedeutet,

R₁₈ C₁-C₄-Alkyl darstellt,

X₂ eine direkte Bindung, -C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-NH-, -CH₂CH(OH)CH₂-O- oder -CH(CH₂OH)CH₂-O- bedeutet,

R₁₉ für H oder Methyl steht,

R₂₀ H, C₁-C₁₇-Alkyl, Phenyl, Methylphenyl, Pyrrolidiny, Cl, -O-C₁-C₄-Alkyl, -O-(CO)-C₁-C₄-Alkyl, -C(O)-OR₂₁ oder -C(O)-NR₂₂R₂₃ bedeutet,

R₂₁ für H oder C₁-C₁₈-Alkyl steht, und

R₂₂ und R₂₃ unabhängig voneinander H oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

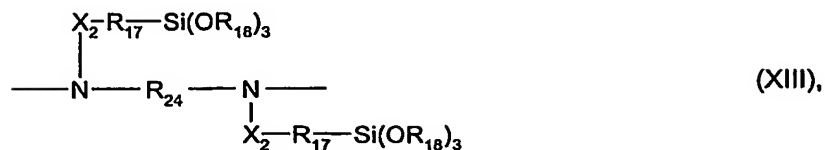
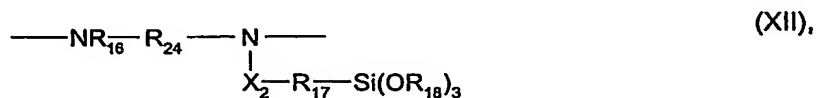
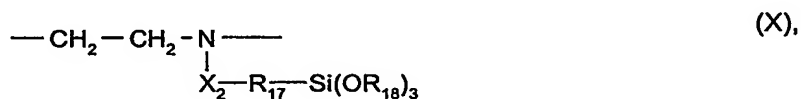
Eine besonders bevorzugte Untergruppe sind Oligomere mit Strukturelementen der Formel I und gegebenenfalls Strukturelementen der Formel II, worin R₁₆ für Methyl und bevorzugt für H steht, X₂ -C(O)-NH- und R₁₇ 1,3-Propylen bedeutet, oder -X₂-R₁₇- für -CH₂CH(OH)CH₂- steht, und R₁₈ C₁-C₄-Alkoxy und bevorzugt Methyl bedeutet.

Die Menge an Strukturelementen der Formel VII kann zum Beispiel 0,1 bis 100 Mol-%, bevorzugt 2 bis 50 Mol-%, bevorzugter 3 bis 30 Mol-%, und besonders bevorzugt 5 bis 20 Mol-% betragen, bezogen auf 1 Mol eines Oligomers oder Polymers. Die Menge an Strukturelementen der Formel VIII kann zum Beispiel 0 bis 99,9 Mol-%, bevorzugt 50 bis 98 Mol-%, bevorzugter 70 bis 97 Mol-%, und besonders bevorzugt 80 bis 95 Mol-% betragen, bezogen auf 1 Mol eines Oligomers oder Polymers. Mit einem Gehalt an Strukturelementen der Formel IX können die Eigenschaften der Oligomeren und Polymeren und deren anwendungstechnische Eigenschaften beeinflusst werden. Die Strukturelemente der Formel IX können

bis zu 80 Mol-%, bevorzugt bis zu 50 Mol-% der Strukturelemente der Formeln VIII und VII ersetzen.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren werden bevorzugt Oligomere eingesetzt, die 3 bis 30, bevorzugt 3 bis 20, bevorzugter 3 bis 15, und besonders bevorzugt 3 bis 10 Strukturelemente der Formel VII und gegebenenfalls Strukturelemente der Formel VIII enthalten können. Bei den bevorzugten Oligomeren kann es sich um statistische Gemische von Molekülen unterschiedlicher Kettenlänge handeln. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten diese Oligomere Strukturelemente der Formel VII und Strukturelemente der Formel VIII, wobei der Gehalt an wiederkehrenden Strukturelementen der Formel VII 1 bis 100 Mol-%, bevorzugt 5 bis 80 Mol-%, und besonders bevorzugt 5 bis 50 Mol-%, und der Gehalt an wiederkehrenden Strukturelementen der Formel VIII entsprechend 99 bis 0 Mol-%, bevorzugt 95 bis 20 Mol-% und besonders bevorzugt 95 bis 5 Mol-% betragen kann, bezogen auf 1 Mol des Oligomers beziehungsweise Gemisches von Oligomeren ohne Einbezug der Endgruppen.

Andere bevorzugte Reaktionsprodukte Oligomere und Polymere, die wiederkehrende Strukturelemente der Formeln X und gegebenenfalls wiederkehrende Strukturelemente der Formeln XI, XII, XIII und/ oder XIV enthalten,





(XIV),

und an den Enden der Oligomer- und Polymerketten Endgruppen R_{25} gebunden sind, worin die R_{16} unabhängig voneinander für H oder C_1 - C_4 -Alkyl stehen,

R_{17} C_2 - C_6 -Alkylen bedeutet,

R_{18} C_1 - C_4 -Alkyl darstellt,

X_2 eine direkte Bindung, $-C(O)-$, $-C(O)-O-$, $-C(O)-NH-$, $-CH_2CH(OH)CH_2-O-$ oder $-CH(CH_2OH)CH_2-O-$ bedeutet,

R_{24} C_2 - C_{12} -Alkylen, C_5 - C_8 -Cycloalkylen oder C_6 - C_{10} -Arylen darstellt, und

R_{25} Wasserstoff, C_1 - C_{16} -Alkoxy, C_1 - C_{18} -Alkylamino oder die Gruppe $-X_2-R_{17}-Si(OR_{18})_3$ darstellt.

Eine besonders bevorzugte Untergruppe sind Oligomere mit Strukturelementen der Formeln X bis XIV, worin R_{16} für Methyl und bevorzugt für H steht, X_2 $-C(O)-NH-$ und R_{17} 1,3-Propylen bedeutet, oder $-X_2-R_{17}-$ für $-CH_2CH(OH)CH_2-O-(CH_2)_3-$ steht, R_{18} C_1 - C_4 -Alkoxy und bevorzugt Methyl bedeutet, R_{24} C_2 - C_6 -Alkylen und insbesondere Ethylen ist, und R_{25} Wasserstoff oder die Gruppe $-X_2-R_{17}-Si(OR_{18})_3$ darstellt.

Bei den erfindungsgemässen oligomeren und polymeren Reaktionsprodukten können an die Aminogruppen sämtlicher wiederkehrender Strukturelemente Alkylsilane gebunden sein. Es ist aber vorteilhafter, für die Wirkung ausreichend und wirtschaftlicher, dass nur ein Teil der wiederkehrenden Strukturelemente Alkylsilane gebunden enthält. Die Menge an Strukturelementen mit gebundenen Alkylsilanen beträgt daher bevorzugt 0,1 bis 30 Mol-%, bevorzugter 0,5 bis 10 Mol-%, und besonders bevorzugt 1,0 bis 5 Mol-% betragen, bezogen auf 1 Mol eines Oligomers oder Polymers. Solche Reaktionsprodukte stellen Gemische von Polyaminen und Alkylsilan-modifizierten Polyaminen dar.

Bei bevorzugten Reaktionsprodukten mit Strukturelementen der Formeln X bis XIV handelt es sich um oligomere Additionsprodukte, die zum Beispiel 3 bis 100, bevorzugt 3 bis 60, bevorzugter 3 bis 30, und besonders bevorzugt 3 bis 15 Strukturelemente der Formeln X, XII und/oder XIII und gegebenenfalls Strukturelemente der Formeln XI und XIV enthalten können. Bei den bevorzugten Oligomeren kann es sich um statistische Gemische von Molekülen unterschiedlicher Kettenlänge handeln. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Gehalt an wiederkehrenden Strukturelementen der Formeln X, XII und/oder XIII 1 bis 100 Mol-%, bevorzugt 5 bis 60 Mol-%, und besonders bevorzugt 5 bis 40

Mol-%, und der Gehalt an wiederkehrenden Strukturelementen der Formeln XI und XIV entsprechend 99 bis 0 Mol-%, bevorzugt 95 bis 40 Mol-% und besonders bevorzugt 95 bis 60 Mol-%, bezogen auf 1 Mol des Oligomers beziehungsweise Gemisches von Oligomeren unter Einbezug der Endgruppen.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Reaktionsprodukte mit wenigstens zwei freien Aminogruppen erfolgt in an sich bekannter Weise, in dem man (a) wenigstens eine Aminogruppe eines Polyamins, das insgesamt wenigstens 3 Aminogruppen enthält, (b) mit funktionellen Gruppen wenigstens eines Alkylsilans mit an das Si-Atom gebundenen organischen Oxyresten und einer an der Alkylgruppe gebundenen funktionellen Gruppe unter Bildung einer kovalent gebundenen Brückengruppe umsetzt. Wenn ein Unterschuss an funktionellen Alkylsilanen eingesetzt wird, bezogen auf reaktive Aminogruppen, so können Gemische aus polymeren oder oligomeren Reaktionsprodukten gebildet werden, die unreaktierte Polyamine und Polyamine mit gebundenen Alkylsilanen enthalten. Diese Gemische können ebenfalls erfindungsgemäss zur Behandlung von faserigen Materialien mit anionischen Hilfsstoffen eingesetzt werden. -

Das Verfahren kann je nach Reaktivität der funktionellen Gruppen bei -20 bis 200 und vorzugsweise 0 bis 100 °C durchgeführt werden. Wenn es sich bei den funktionellen Gruppen um Epoxid oder Isocyanat handelt, wird die Reaktion vorteilhaft bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Reaktionen können ohne oder in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels durchgeführt werden, wobei ein Lösungsmittel oder Gemische von Lösungsmitteln eingesetzt werden können. Geeignete Lösungsmittel sind zum Beispiel aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe (Pentan, Hexan, Petrolether, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol), aliphatische Halogenkohlenwasserstoffe (Methylenchlorid, Chloroform, Di- und Tetrachlorethan), Nitrile (Acetonitril, Propionitril, Benzonitril), Ether (Diethylether, Dibutylether, t-Butylmethylether, Ethylenglykoldimethylether, Ethylenglykoldiethylether, Diethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether), Carbonsäureester und Lactone (Essigsäureethyl- oder -methylester, Valerolacton), N-substituierte Lactame (N-Methylpyrrolidon), Carbonsäureamide (Dimethylacetamid, Dimethylformamid), acyclische Harnstoffe (Dimethylimidazolin), Sulfoxide und Sulfone (Dimethylsulfoxid, Dimethylsulfon, Tetramethylsulfoxid, Tetramethylsulfon), und Alkohole (Methanol, Ethanol, Propanol,

Butanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykol, Diethylenglykolmonobutylether, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol).

Das Verfahren kann in einfacher Weise so durchgeführt werden, dass man das Polyamin und gegebenenfalls das Lösungsmittel vorlegt, das Alkylsilan entweder vollständig oder portionsweise zugibt, und danach bis zur Beendigung der Reaktion rührt. Nach Beendigung der Reaktion kann das Reaktionsprodukt durch Entfernen des Lösungsmittels, zum Beispiel durch Destillation gegebenenfalls unter Vakuum isoliert werden. Das Umsetzungsprodukt kann auch vorteilhaft direkt in Flotten zur Behandlung von faserigen Materialien oder Leder und Fellen eingesetzt werden, wobei das Lösungsmittel nicht vorher entfernt werden muss.

Erfindungsgemässe Reaktionsprodukte sind auch durch Polymerisation von Monomeren erhältlich, wenn man die funktionelle Gruppe des Alkylsilans zuerst an die Aminogruppe eines polymerisierbaren monomeren Amins bindet, und das so modifizierte Monomer alleine oder zusammen mit Comonomeren polymerisiert.

Die erfindungsgemässen Reaktionsprodukten können nach bekannten Methoden isoliert und gewünschtenfalls gereinigt werden, zum Beispiel durch Entfernen des Lösungsmittels, Sprühtrocknung, Fällung durch Zugabe von Nichtlösungsmitteln und Filtration und Waschen der Rückstände mit Nichtlösungsmitteln.

Bei den erfindungsgemässen Reaktionsprodukten handelt es sich um Materialien von flüssiger bis fester Konsistenz, die in wässrigen Flotten zur Behandlung von faserigen Materialien löslich, emulgierbar oder als Mikropartikel dispergierbar sind. Die Konsistenz hängt im wesentlichen vom Molekulargewicht und den für Oligomere und Polymere ausgewählten Monomeren und Comonomeren ab.

Die erfindungsgemässen Reaktionsprodukte und unmodifizierten organischen Polyamine mit wenigstens drei freien Aminogruppen eignen sich hervorragend als Hilfsmittel bei der gebrauchsfertigen Ausrüstung von faserigen Materialien wie zum Beispiel Textilien, Leder oder Felle in wässrigen Flotten, die einen pH-Wert von etwa 14 bis 3,5 und bevorzugt 8 bis 4 aufweisen. Die erfindungsgemässen Verbindungen können den Flotten in Substanz zugegeben werden. Es ist jedoch vorteilhafter, Formulierungen einzusetzen, um eine schnellere Verteilung in der Flotte zu erreichen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Zusammensetzung, enthaltend (1a) wenigstens ein unmodifiziertes organisches Polyamin mit wenigstens drei freien Aminogruppen, (1b) wenigstens ein erfindungsgemässes Reaktionsprodukt oder eine erfindungsgemässe Zusammensetzung, (2) ein Trägermaterial für die Komponenten (1a) und (1b), und (3) gegebenenfalls weitere Zusätze.

Für die unmodifizierten organischen Polyamine mit wenigstens drei freien Aminogruppen und erfindungsgemässen Reaktionsprodukte (1) gelten die zuvor angegebenen Bevorzugungen und Ausführungsformen.

Die Wahl des Trägermaterials hängt im wesentlichen von der gewünschten Darreichungsform ab. Es kann sich um feste und bevorzugt flüssige Trägermaterialien handeln. Als flüssige Trägermaterialien sind Lösungsmittel oder Gemische von Lösungsmitteln geeignet, zum Beispiel solchen, wie sie zuvor erwähnt wurden. Bevorzugte Trägermaterialien sind Alkohole, wie zum Beispiel C₁-C₆-Alkanole, Mono- oder Diethylenglykol-C₁-C₆-Alkylether, C₂-C₆-Diole, und Ethylenglykol oder Diethylenglykol. Besonders vorteilhaft sind auch wässrige Lösungen der Reaktionsprodukte oder Zusammensetzungen. Hierbei werden zur Verbesserung der Löslichkeit zweckmässig Säuren mitverwendet, zum Beispiel Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure, phosphorige Säure und Phosphorsäure) oder organische Säuren, zum Beispiel Sulfonsäuren, Phosphonsäuren und Carbonsäuren, zum Beispiel Ameisensäure und Essigsäure.

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung kann als Lösung, Emulsion oder Dispersion in einem organischen Lösungsmittel vorliegen. Lösungen, Emulsionen und Dispersionen können zusätzlich Tenside oder Stabilisatoren enthalten, zum Beispiel in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung. Tenside sind vielfach bekannt. Bevorzugt sind neutrale Tenside.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können in verdünnter Form oder als Konzentrate vorliegen. Die Menge an Komponente (1) kann zum Beispiel 0,1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 70 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 bis 60 Gew.-% betragen, bezogen auf die Zusammensetzung.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Zusammensetzung kann in einfacher Weise durch Lösen, Emulgieren oder Dispergieren der Mittel im Trägermaterial erfolgen, gegebenenfalls unter Rühren, Erwärmen oder Rühren und Erwärmen. Mikropartikel von festen Mitteln sind in bekannter Weise mittels Mahlen oder Sprühtrocknung herstellbar. Bei der Umsetzung von Epoxid-funktionellen oder Isocyanat-funktionellen Alkylsilanen mit einem Polyamin zur Bildung von Reaktionsprodukten müssen auf Grund der Reaktivität dieser funktionellen Gruppen gegenüber Aminogruppen keine Reaktionshilfsmittel eingesetzt werden, so dass die Reaktionsprodukte in hoher Reinheit anfallen. Diese Reaktionsprodukte können daher vorteilhaft im zur Reaktion verwendeten Lösungsmittel direkt in Flotten zur Behandlung von faserigen Materialien verwendet werden.

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung wird zum Beispiel in solchen Mengen eingesetzt, dass die Komponenten (1a) oder 1(b) in der Flotte in einer Menge von 0,1 bis 30, bevorzugt 0,1 bis 20, bevorzugter 0,1 bis 15, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, und insbesondere bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% vorliegt, bezogen auf das Falzgewicht des faserigen Materials.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird bevorzugt auch bei metallfrei gegerbtem Leder angewendet.

Das erfindungsgemässe Verfahren eignet sich besonders zur Behandlung von mit organischen Gerbmitteln metallfrei vorgegerbten oder nachgegerbten Ledern und Pelzen.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann so durchgeführt werden, dass man das faserige Material in eine wässrige Flotte gibt, danach die Flotte mit dem anionischen Hilfsstoff und gleichzeitig mit einem unmodifizierten organischen Polyamin und/oder einem erfindungsgemässen Zusammensetzung oder Reaktionsprodukt versetzt und auf das faserige Material einwirken lässt. Alternativ kann zuerst das faserige Material in wässrig-saurer Flotte mit dem anionischen Hilfsstoff und darauf mit einer erfindungsgemässen Aminogruppen enthaltenden Verbindung behandelt werden. Bei dieser Alternative kann es zweckmässiger sein, nach der Behandlung mit dem anionischen Hilfsstoff die Flotte abzulassen, gegebenenfalls das faserige Material zu waschen und die Behandlung mit einer erfindungsgemässen Aminogruppen enthaltenden Verbindung in einer neuen wässrigen Flotte vorzunehmen. Eine weitere Alternative ist es, zuerst das faserige Material mit einem unmodifizierten organischen Polyamin und/oder einem erfindungsgemässen Reaktions-

produkt oder Zusammensetzung zu behandeln und anschliessend den anionischen Hilfsstoff einwirken zu lassen. Bei dieser Alternative kann es zweckmässiger sein, nach der Behandlung mit dem unmodifizierten organischen Polyamin und/oder einem erfindungsgemässen Reaktionsprodukt die Flotte abzulassen, gegebenenfalls das faserige Material zu waschen und die Behandlung mit dem anionischen Hilfsstoff in einer neuen wässrigen Flotte vorzunehmen. Die Behandlung kann bei erhöhten Temperaturen, zum Beispiel bis zu 60° vorgenommen werden, vorzugsweise um 40 °C. Oftmals genügt jedoch eine Behandlung bei Raumtemperatur. Die Behandlungszeit kann zum Beispiel 10 Minuten bis 2 Stunden betragen, wobei Zeiten unter einer Stunde oft ausreichend sind. Nach der Behandlung wird zweckmässig mittels Zugabe einer Säure, zum Beispiel Ameisensäure, nachbehandelt, und dann die Flotte abgelassen. Das faserige Material kann dann für die weitere Ausrüstung zur Fertigstellung eingesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von unmodifizierten organischen Polyaminen mit wenigstens drei Aminogruppen und/oder einem erfindungsgemässen Reaktionsprodukt oder einer erfindungsgemässen Zusammensetzung als Hilfsmittel bei der Ausrüstung von faserigen Materialien mit anionischen Hilfsstoffen.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren erzielt man eine über die Fläche gleichmässige Einwirkung des anionischen Hilfsstoffs, verbunden mit einer starken Fixierung an das faserige Substrat. Die so hergestellten faserigen Materialien zeichnen sich daher durch eine ausgezeichnete Nassfestigkeit aus, so dass die Hilfsstoffe bei der weiteren Zurichtung in Nassverfahren praktisch nicht ausbluten und die erzielten Eigenschaften erhalten bleiben. Das Verfahren ist zudem sehr wirtschaftlich, da im Verhältnis zu den Polyamingruppen eine erheblich geringere Menge an Silangruppen eingeführt werden muss, um die gewünschten Effekte zu erzielen. Hierdurch werden auch andere gewünschte Eigenschaften des Substrats nicht oder nur unwesentlich beeinflusst.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung näher.

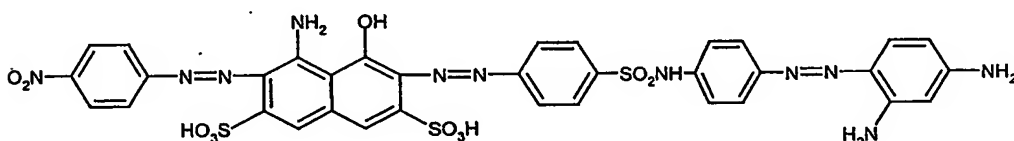
A) Herstellung von erfindungsgemässen Reaktionsprodukten

Beispiel A1: Umsetzung eines oligomeren Ethylenamins mit 1-Trimethoxysilyl-3-glycidyloxypropan

Als Polyamin wird ein käufliches oligomeres Ethylenamin verwendet, das zu etwa 0,4 Gewichtsprozent aus Tetraminen, zu etwa 90,4 Gewichtsprozent aus Penta-, Hexa- und Heptaminen und zu etwa 9 % aus höheren Aminen besteht. In einem Glaskolben mit Kühler und Magnetührer werden 57,69 Gewichtsteile Diethylenglykolmonobutylether vorgelegt. Anschliessend werden nacheinander 38,46 Teile oligomeres Polyamin und 3,85 Gewichtsteile 1-Trimethoxysilyl-3-glycidyloxypropan zugegeben. Die klare Lösung wird 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und ohne weitere Reinigung in Beispiel B2 verwendet. Der Verlauf der Reaktion kann mittels Dünnschichtchromatographie an mit Ammoniak vorbehandelten Dünnschichtchromatographie-Blättchen (Polygran SIL G/UV₂₅₄ Macherey und Nagel) Laufmittel Wasser, und anschliessender Sichtbarmachung mit UV-Licht der Wellenlängen von 254 und 366 nm verfolgt werden. Man erhält in quantitativer Ausbeute ein braunes, öliges Produkt.

B) Anwendungsbeispiele

Beispiel B1: Färbung von Leder mit dem anionischen Farbstoff der Formel



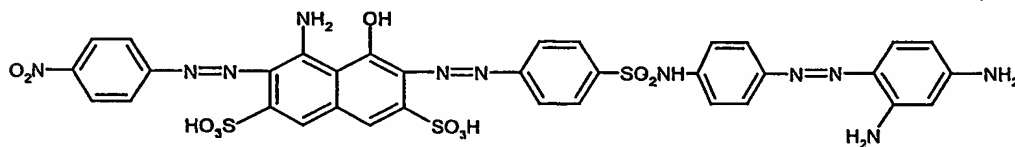
a) Färbung des Leders

100 Gewichtsteile organisch vorgegerbtes, nachgegerbtes, gefettetes und getrocknetes Leder ('wet white crust') werden während 30 Minuten mit 600 Gewichtsteilen Wasser bei 40 °C gewaschen und dann 5 Minuten mit 1,5 Gewichtsteilen Ammoniumbicarbonat sowie 1 Gewichtsteil einer egalisierend wirkenden Formulierung von ethoxylierten Aminen, Fettalkoholen und Salzen aromatischer Sulfonsäuren behandelt (Handelsname der Formulierung: INVADERM B®, TFL). Anschließend lässt man 4 Gewichtsteile des obigen anionischen Farbstoffs während 60 Minuten auf das Leder einwirken, gibt dann 100 Gewichtsteile 50 °C warmes Wasser und 2 Gewichtsteile Ameisensäure zu und behandelt das Leder weitere 30 Minuten. Durch Zugabe von weiteren 2 Gewichtsteilen Ameisensäure wird der pH auf einen Wert von etwa 3,3 gesenkt. Man lässt. Das Leder wird danach mit 600 Gewichtsteilen Wasser bei 25 °C gewaschen und das Washwasser entfernt.

b) Behandlung mit einem oligomeren Ethylenamin

Man bereitet eine neue Flotte aus 600 Gewichtsteilen Wasser von 25 °C und gibt 4 Gewichtsteile einer Formulierung aus 38,5 Gewichtsteilen des im Herstellungsbeispiel A1 als Ausgangsmaterial beschriebenen Polyamins und 61,5 Gewichtsteilen Diethylenglykolmonobutylether zu und behandelt das Leder während 30 Minuten bei 25 °C und einem pH Wert von etwa 6 bis 7. Zur Absenkung des pH Wertes auf etwa 3,5 werden anschließend 2 Gewichtsteile Ameisensäure zugegeben, die man weitere 15 Minuten einwirken lässt. Danach wird die Flotte wieder entfernt. Abschließend wird das Leder mit 200 Gewichtsteilen Wasser bei 25 °C 10 Minuten gewaschen. Man erhält ein schwarz gefärbtes Leder mit - für ein metallfrei gegerbtes Leder - sehr guter Nassechtheit, das in üblicher Weise fertiggestellt werden kann.

Beispiel B2: Färbung von Leder mit dem anionischen Farbstoff der Formel



a) Färbung des Leders

100 Gewichtsteile organisch vorgegerbtes, nachgegerbtes, gefettetes und getrocknetes Leder ('wet white crust') werden während 30 Minuten mit 600 Gewichtsteilen Wasser bei 40 °C gewaschen und dann 5 Minuten mit 1,5 Gewichtsteilen Ammoniumbicarbonat sowie 1 Gewichtsteil einer egalisierend wirkenden Formulierung von ethoxylierten Aminen, Fettalkoholen und Salzen aromatischer Sulfonsäuren behandelt (Handelsname der Formulierung: INVADERM B®, TFL). Anschließend lässt man 4 Gewichtsteile des obigen anionischen Farbstoffs während 60 Minuten auf das Leder einwirken, gibt dann 100 Gewichtsteile 50 °C warmes Wasser und 2 Gewichtsteile Ameisensäure zu und behandelt das Leder weitere 30 Minuten. Durch Zugabe von weiteren 2 Gewichtsteilen Ameisensäure wird der pH-Wert auf einen Wert von etwa 3,3 gesenkt. Man lässt nochmals 30 Minuten einwirken und entfernt dann die Flotte. Das Leder wird danach mit 600 Gewichtsteilen Wasser bei 25 °C gewaschen und das Waschwasser entfernt.

b) Behandlung mit dem Umsetzungsprodukt von Beispiel A1

Man bereitet eine neue Flotte aus 600 Gewichtsteilen Wasser und 4 Gewichtsteilen der im Herstellungsbeispiel A1 beschriebenen Formulierung (Reaktionsprodukt) und behandelt das

1125/02

- 25 -

Leder während 30 Minuten bei 25 °C und einem pH Wert von etwa 6 bis 7. Zur Absenkung des pH Wertes auf etwa 3,5 werden anschließend 2 Gewichtsteile Ameisensäure zugegeben, die man weitere 15 Minuten einwirken lässt. Danach wird die Flotte wieder entfernt. Abschließend wird das Leder mit 200 Gewichtsteilen Wasser bei 25 °C 10 Minuten gewaschen. Man erhält ein schwarz gefärbtes Leder mit gegenüber dem gemäss Beispiel B1b erhaltenen Leder nochmals verbesserten Nassechtheit, das in üblicher Weise fertiggestellt werden kann.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Behandlung von faserigen Materialien mit anionischen Reagenzien in einer wässrigen Flotte, bei dem man

- a) entweder ein anionisches Reagenz zusammen mit wenigstens einem unkondensierten organischen Polyamin mit wenigstens drei Aminogruppen im Molekül, oder Mischungen beziehungsweise Reaktionsprodukte (1) solcher Polyamine mit (2) wenigstens einem Alkylsilan mit an das Si-Atom gebundenen organischen Oxyresten und einer an der Alkylgruppe gebundenen funktionellen Gruppe, so dass die besagten Umsetzungsprodukte wenigstens zwei freie Aminogruppen im Molekül aufweisen, und wobei die besagte funktionelle Gruppe mit einer Aminogruppe des Polyamins eine kovalente gebundene Brückengruppe bildet,

zur Flotte gibt und auf das faserige Material einwirken lässt,

- b) oder das faserige Material zuerst mit anionischen Reagenzien behandelt und dann in der gleichen oder einer neuen Flotte wenigstens ein unkondensiertes organisches Polyamin mit wenigstens drei Aminogruppen im Molekül, oder Mischungen beziehungsweise Reaktionsprodukte (1) solcher Polyamine mit (2) wenigstens einem Alkylsilan mit an das Si-Atom gebundenen organischen Oxyresten und einer an der Alkylgruppe gebundenen funktionellen Gruppe, so dass die besagten Umsetzungsprodukte wenigstens zwei freie Aminogruppen im Molekül aufweisen, und wobei die besagte funktionelle Gruppe mit einer Aminogruppe des Polyamins eine kovalent gebundene Brückengruppe bildet,

auf das behandelte Material einwirken lässt,

- c) oder das faserige Material zuerst mit einem unkondensierten organisches Polyamin mit wenigstens drei Aminogruppen im Molekül, oder Mischungen beziehungsweise Reaktionsprodukten (1) solcher Polyamine mit (2) wenigstens einem Alkylsilan mit an das Si-Atom gebundenen organischen Oxyresten und einer an der Alkylgruppe gebundenen funktionellen Gruppe, so dass die besagten Umsetzungsprodukte wenigstens zwei freie Aminogruppen im Molekül aufweisen, und wobei die besagte funktionelle Gruppe mit einer Aminogruppe des Polyamins eine kovalent gebundene Brückengruppe bildet, behandelt und dann die anionischen Reagenzien in der gleichen oder einer neuen Flotte auf das behandelte Material einwirken lässt.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den anionischen Reagenzien um Fettungsmittel, Hydrophobiermittel, organische Gerb- und Nachgerbmittel oder Farbstoffe handelt, die wenigstens eine saure Gruppe aufweisen.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die anionischen Hilfsmittel in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-% eingesetzt werden, bezogen auf das Falzgewicht des faserigen Materials.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem faserigen Material um Leder oder Felle handelt.

5. Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Hilfsstoff um einen anionischen Farbstoff handelt.

6. Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem faserigen Material um metallfrei gegerbte Leder oder Felle handelt.

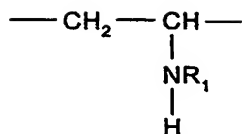
7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Polyaminen um niedermolekulare, oligomere oder polymere Verbindungen handelt, die in polaren Lösungsmitteln und auch in Wasser löslich sind.

8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den niedermolekularen Polyaminen um gesättigte oder ungesättigte, offenkettige, mono- oder polycyclische Verbindungen handelt, die 6 bis 30 C-Atome enthalten.

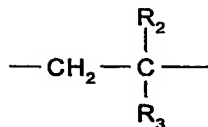
9. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Polyaminen um Oligomere oder Polymere handelt, bei denen die Aminogruppen entweder direkt oder über eine Brückengruppe an das Polymerrückrat oder im Polymerrückrat gebunden sind.

10. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Oligomere 3 bis 100, bevorzugt 3 bis 50 und besonders bevorzugt 3 bis 30 gleiche oder verschiedene und die Polymere mehr als 100 und bis zu etwa 28000 Monomereinheiten enthalten.

11. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Oligomere und Polymere wenigstens ein wiederkehrendes Strukturelement der Formel II und gegebenenfalls wenigstens ein wiederkehrendes Strukturelementen der Formel III enthalten,



(II),



(III),

worin

R₁ für H oder C₁-C₄-Alkyl steht,

R₂ für H oder Methyl steht,

R₃ H, C₁-C₁₇-Alkyl, Phenyl, Methylphenyl, Pyrrolidiny, Cl, -O-C₁-C₄-Alkyl, -O-(CO)-C₁-C₄-Alkyl, -C(O)-OR₄ oder -C(O)-NR₅R₆ bedeutet,

R₄ für H oder C₁-C₁₈-Alkyl steht, und

R₅ und R₆ unabhängig voneinander H oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

12. Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Oligomere und Polymere Additionsprodukte aus organischen Diaminen und Aziridin oder ein Polyethylenamin sind.

13. Verfahren gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Additionsprodukte wiederkehrende Strukturelemente der Formeln IV und gegebenenfalls wiederkehrende Strukturelemente der Formel V enthalten,



wobei an den Enden der Ketten Endgruppen R₈ gebunden sind, worin

R₇ C₂-C₁₂-Alkylen, C₅-C₈-Cycloalkylen, C₆-C₁₀-Arylen bedeutet,

R₈ Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkoxy oder C₁-C₁₈-Alkylamino darstellt, und

die R₁₆ unabhängig voneinander für H oder C₁-C₄-Alkyl stehen.

14. Verfahren gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Additionsprodukten um Oligomere mit 3 bis 15 Strukturelementen der Formel IV und gegebenenfalls wiederkehrenden Strukturelementen der Formel V handelt.

15. Verfahren gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an wiederkehrenden Strukturelementen der Formel IV 50 bis 100 Mol-%, und der Gehalt an wiederkehrenden Strukturelementen der Formel V 50 bis 0 Mol-% beträgt.

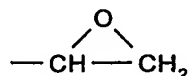
16. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zusätzlich ein Alkylsilan mit an das Si-Atom gebundenen organischen Oxyresten und einer an der Alkylgruppe gebundenen funktionellen Gruppe mitverwendet, entweder in Abmischung mit dem Polyamin oder als Reaktionsprodukt mit dem Polyamin, und wobei die Aminogruppen des Polyamins und die funktionelle Gruppe zusammen eine kovalent gebundene Brückengruppe bilden.

17. Verfahren gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das funktionelle Silan der Formel VI entspricht,



worin

R_{13} C₁-C₄-Alkyl und besonders Methyl darstellt, R_{14} $-(CH_2)_3-O-CH_2-$ und X_1 eine Epoxidgruppe der Formel



bedeuten, oder R_{14} C₂-C₆-Alkylen und X_1 -NCO oder -C(O)OR₁₅ darstellen, worin R₁₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist.

18. Verfahren gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an funktionellen Alkylsilanen in der Zusammensetzung mit dem Polyamin bevorzugt 1 bis 60 Gew.-% beträgt, bezogen auf die Gesamtmenge an Polyamin und funktionellem Alkylsilan.

19. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamin, die Mischung oder das Reaktionsprodukt Polyamin und Alkylsilan in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-% eingesetzt wird, bezogen auf das Falzgewicht des faserigen Materials.

20. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es bei Raumtemperatur bis 60 °C durchgeführt wird.

21. Zusammensetzung, enthaltend (a) wenigstens ein niedermolekulares, oligomeres oder polymeres Polyamin mit wenigstens 3 Aminogruppen, und (b) wenigstens ein Alkylsilan mit an das Si-Atom gebundenen organischen Oxyresten und einer an der Alkylgruppe gebundenen funktionellen Gruppe, wobei die besagte funktionelle Gruppe mit einer Aminogruppe des Polyamins eine kovalent gebundene Brückengruppe zu bilden vermag.

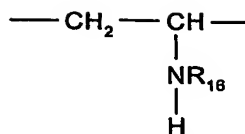
22. Zusammensetzung gemäss Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an funktionellen Alkylsilanen in der Zusammensetzung 1 bis 60 Gew.-% beträgt, bezogen auf die Gesamtmenge an Polyamin und funktionellem Alkylsilan.

23. Reaktionsprodukt, erhältlich durch Umsetzung (1) wenigstens eines organischen Polyamins, das wenigstens drei Aminogruppen im Molekül aufweist, mit (2) wenigstens einem Alkylsilan mit an das Si-Atom gebundenen organischen Oxyresten und einer an der Alkylgruppe gebundenen funktionellen Gruppe, so dass die besagten Umsetzungsprodukte im Durchschnitt wenigstens zwei freie Aminogruppen im Molekül aufweisen, und wobei die besagte funktionelle Gruppe mit einer Aminogruppe des Polyamins eine kovalent gebundene Brückengruppe bildet, mit Ausnahme von 4,7,10-Triazadecyl-1-trimethoxysilan.

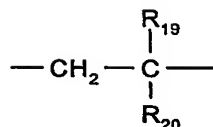
24. Reaktionsprodukt gemäss Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an funktionellen Alkylsilanen im Reaktionsprodukt 1 bis 60 Gew.-% beträgt, bezogen auf die Gesamtmenge an Polyamin und funktionellem Alkylsilan.

25. Reaktionsprodukt gemäss Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Reaktionsprodukten um Oligomere und Polymere mit Strukturelementen der Formel VII und gegebenenfalls Strukturelementen der Formeln VIII und IX handelt,





(VIII),



(IX),

worin

R₁₆ für H oder C₁-C₄-Alkyl steht,

R₁₇ C₂-C₆-Alkylen bedeutet,

R₁₈ C₁-C₄-Alkyl darstellt,

X₂ eine direkte Bindung, -C(O)-, -C(O)-O-, -C(O)-NH-, -CH₂CH(OH)CH₂-O- oder -CH(CH₂OH)CH₂-O- bedeutet,

R₁₉ für H oder Methyl steht,

R₂₀ H, C₁-C₁₇-Alkyl, Phenyl, Methylphenyl, Pyrrolidiny, Cl, -O-C₁-C₄-Alkyl, -O-(CO)-C₁-C₄-Alkyl, -C(O)-OR₂₁ oder -C(O)-NR₂₂R₂₃ bedeutet,

R₂₁ für H oder C₁-C₁₆-Alkyl steht, und

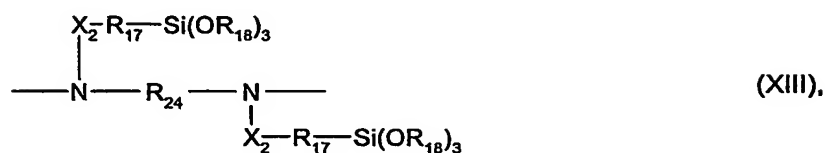
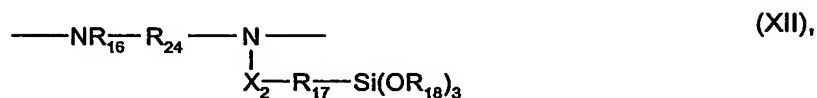
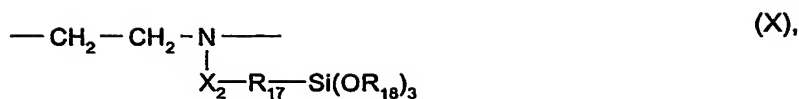
R₂₂ und R₂₃ unabhängig voneinander H oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

26. Reaktionsprodukt gemäss Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Strukturelementen der Formel VII 0,1 bis 100 Mol-% und die Menge an Strukturelementen der Formel VIII 0 bis 99,9 Mol-% beträgt, bezogen auf 1 Mol eines Oligomers oder Polymers.

27. Reaktionsprodukt gemäss Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente der Formel IX bis zu 80 Mol-% der Strukturelemente der Formeln VII und VIII ersetzen.

28. Reaktionsprodukt gemäss Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Oligomere und Polymere mit wiederkehrenden Strukturelementen der Formeln X und gegebenenfalls wiederkehrenden Strukturelementen der Formeln XI, XII, XIII und/oder XIV handelt,

1125/02



und an den Enden der Oligomer- und Polymerketten Endgruppen R_{25} gebunden sind, worin die R_{16} unabhängig voneinander für H oder $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkyl stehen,

R_{17} $\text{C}_2\text{--C}_6$ -Alkylen bedeutet,

R_{18} $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkyl darstellt,

X_2 eine direkte Bindung, ---C(O)--- , ---C(O)---O--- , ---C(O)---NH--- , $\text{---CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{---O---}$ oder $\text{---CH(CH}_2\text{OH)CH}_2\text{---O---}$ bedeutet,

R_{24} $\text{C}_2\text{--C}_{12}$ -Alkylen, $\text{C}_5\text{--C}_8$ -Cycloalkylen oder $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ -Arylen darstellt, und

R_{25} Wasserstoff, $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ -Alkoxy, $\text{C}_1\text{--C}_{18}$ -Aalkylamino oder die Gruppe $\text{---X}_2\text{---R}_{17}\text{---Si(OR}_{18}\text{)}_3$ darstellt.

29. Reaktionsprodukte gemäss Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass R_{16} für Methyl und bevorzugt für H steht, X_2 ---C(O)---NH--- und R_{17} 1,3-Propylen bedeutet, oder $\text{---X}_2\text{---R}_{17}\text{---}$ für $\text{---CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{---O---(CH}_2\text{)}_3\text{---}$ steht, R_{18} $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkoxy und bevorzugt Methyl bedeutet, R_{24} $\text{C}_2\text{--C}_6$ -Alkylen und insbesondere Ethylen ist, und R_{25} Wasserstoff oder die Gruppe $\text{---X}_2\text{---R}_{17}\text{---Si(OR}_{18}\text{)}_3$ darstellt.

30. Reaktionsprodukte gemäss Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Strukturelementen mit gebundenen Alkylsilanen 0,1 bis 30 Mol-% beträgt, bezogen auf 1 Mol eines Oligomers oder Polymers.

31. Reaktionsprodukte gemäss Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um oligomere Additionsprodukte mit 3 bis 100 Strukturelemente der Formeln X, XII und/oder XIII und gegebenenfalls Strukturelemente der Formeln XI und XIV handelt.

32. Reaktionsprodukte gemäss Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an wiederkehrenden Strukturelementen der Formeln X, XII und/oder XIII 1 bis 100 Mol-%, und der Gehalt an wiederkehrenden Strukturelementen der Formeln XI und XIV 99 bis 0 Mol-% beträgt, bezogen auf 1 Mol des Oligomers unter Einbezug der Endgruppen.

33. Zusammensetzung, enthaltend (1a) wenigstens ein unmodifiziertes organisches Polyamin mit wenigstens drei freien Aminogruppen, (1b) wenigstens ein Reaktionsprodukt gemäss Anspruch 23 oder eine Zusammensetzung gemäss Anspruch 21, (2) ein Trägermaterial für die Komponenten (1a) und (1b), und (3) gegebenenfalls weitere Zusätze.

34. Zusammensetzung gemäss Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Komponenten (1a) oder (1b) 0,1 bis 80 Gew.-% beträgt, bezogen auf die Zusammensetzung.

35. Zusammensetzung gemäss Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial ausgewählt ist aus organischen Lösungsmitteln oder Wasser mit Zusatz einer Säure.

36. Verwendung von unmodifizierten organischen Polyaminen mit wenigstens drei Aminogruppen, einer Zusammensetzung gemäss den Ansprüchen 19 oder 31, oder ein Reaktionsprodukt gemäss Anspruch 21 als Hilfsmittel bei der Ausrüstung von faserigen Materialien mit anionischen Hilfsstoffen.

Zusammenfassung

Unkondensierte organische Polyamine mit wenigstens drei Aminogruppen im Molekül, oder Mischungen beziehungsweise Reaktionsprodukte (1) solcher Polyamine mit (2) wenigstens einem Alkylsilan mit an das Si-Atom gebundenen organischen Oxyresten und einer an der Alkylgruppe gebundenen funktionellen Gruppe, so dass die besagten Umsetzungsprodukte wenigstens zwei freie Aminogruppen im Molekül aufweisen, und wobei die besagte funktionelle Gruppe mit einer Aminogruppe des Polyamins eine kovalente gebundene Brücken- gruppe bildet, eignen sich als kationische Hilfsmittel bei der Ausrüstung von faserigen Mate- rialien, insbesondere Leder und Fellen, mit anionischen Hilfsstoffen wie zum Beispiel anioni- schen Farbstoffen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.